

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-075523

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

G01R 33/30

(21)Application number : 2001-271135 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
JEOL LTD

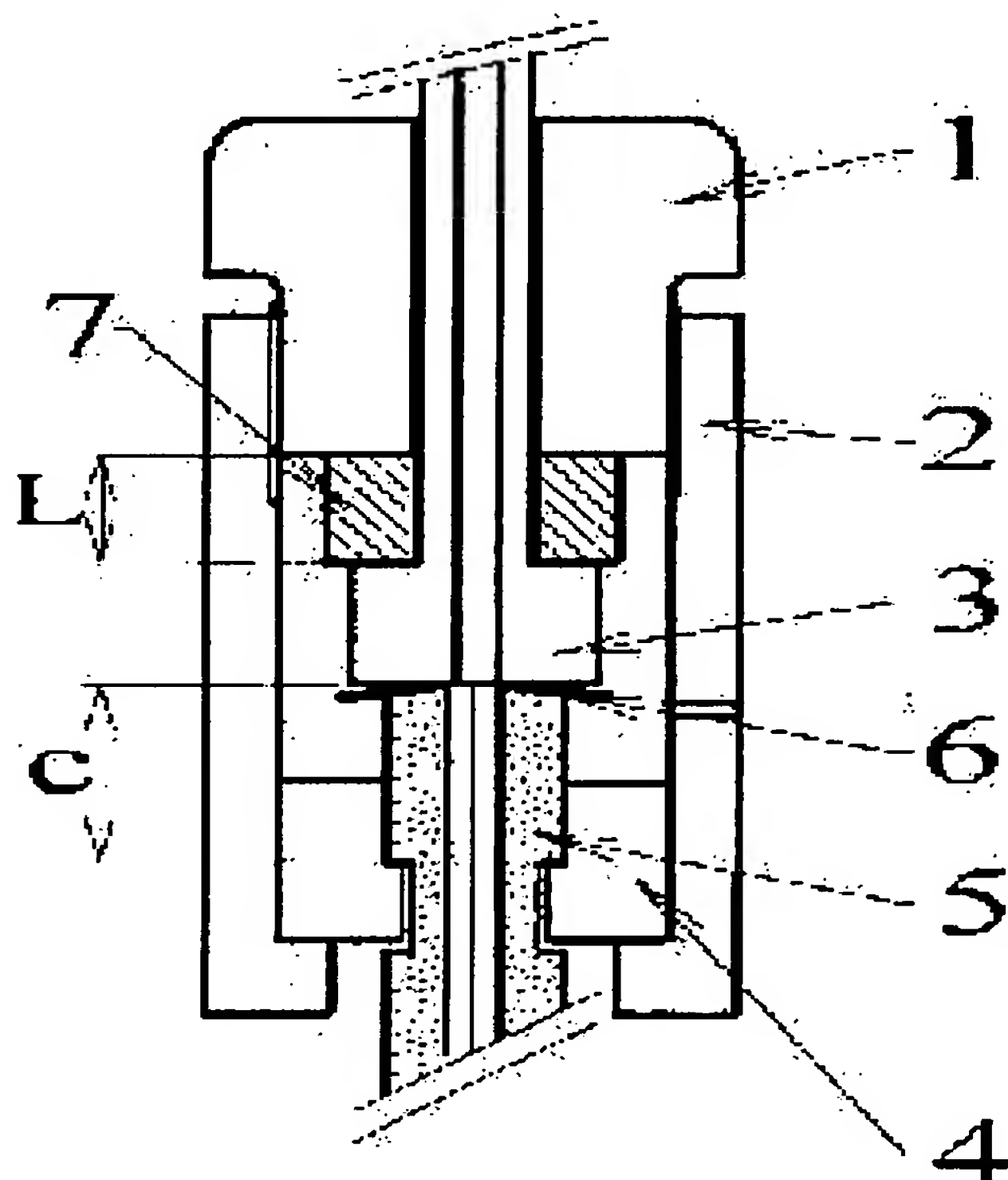
(22)Date of filing : 07.09.2001 (72)Inventor : KAJIMOTO OKITSUGU
AMITA FUJITSUGU
EGUCHI TAKASHI
IKEDA TAKEYOSHI

(54) PRESSING AND CONNECTING SEAL STRUCTURE OF HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE SAMPLE TUBE FOR MEASUREMENT IN STRONG MAGNETIC FIELD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a connecting structure capable of stably pressing and sealing a non-magnetic sample tube and a supply tube for sample to be measured under strong magnetic field, high temperature and high pressure conditions.

SOLUTION: This pressing and sealing connecting structure is characterized in that a liner expansion adjusting member 7 is interposed in a box nut.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2001

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3584318

[Date of registration] 13.08.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2003－75523
(P2003－75523A)
(43)公開日 平成15年 3 月12日 (2003.3.12)

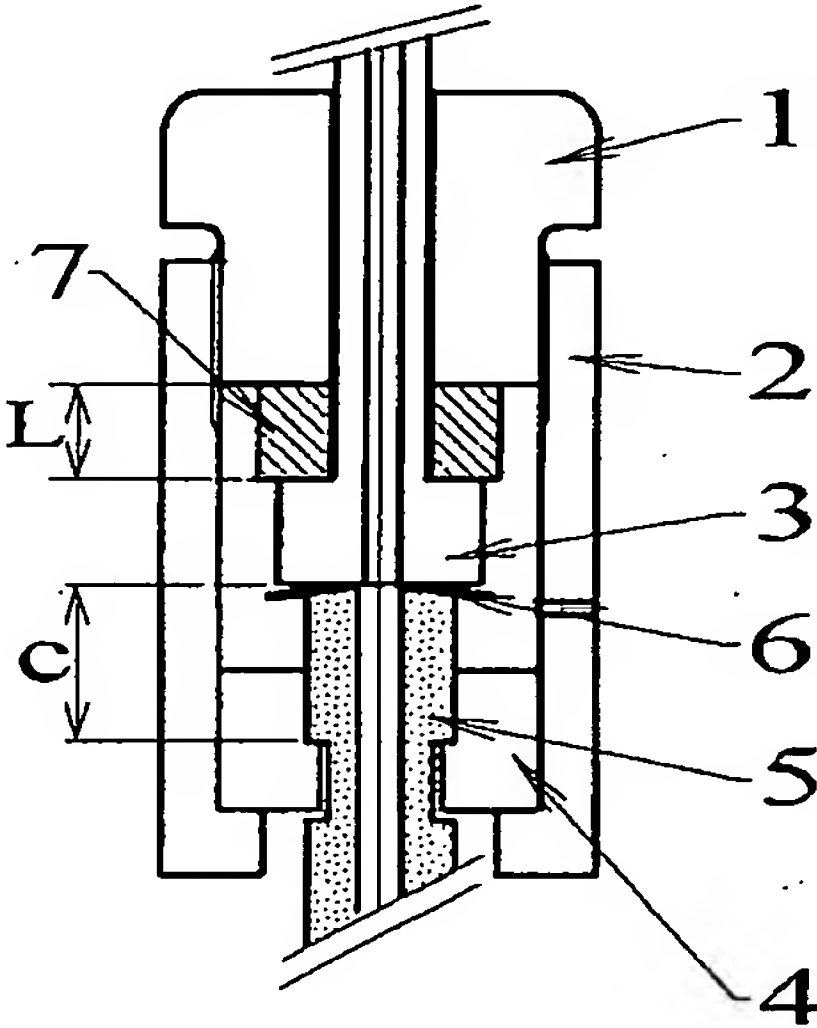
(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマコード^{*}(参考)
G 0 1 R 33/30 G 0 1 N 24/02 5 1 0 A

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2001－271135(P2001－271135)	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22)出願日	平成13年 9 月 7 日 (2001.9.7)	(71)出願人	000004271 日本電子株式会社 東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
		(72)発明者	梶本 興亜 大阪府豊中市千里園2－1－37
		(72)発明者	網田 富士嗣 京都府宇治市五ヶ庄芝の東20－44
		(74)代理人	100110168 弁理士 宮本 晴規
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 強磁場内測定用高温高圧試料管の押し付け連結シール構造

(57) 【要約】
【課題】 強磁界、高温および高圧の条件において非磁性試料管と被測定試料供給管とを安定に押し付けてシールできる連結構造の提供
【解決手段】 袋ナット中に線膨張調整部材7を介在させたことを特徴とする押し付けシール連結構造。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 強磁場内に配置される線膨張係数 α_c の非磁性試料管 (5) と該試料管に被測定流体を供給する線膨張係数 α_t の被測定試料供給管 (3) とを押し付けてシールする線膨張係数 α_t の袋ナット (1、2、4) を用いて押し付けシールする連結構造において、高温時においても前記押し付けシール力を維持し高温高圧力状態の流体の圧力シールをするために袋ナット構成部材および試料供給管の線膨張係数より大きな線膨張係数 α_s を持ち、かつ、高温時における非磁性試料管 (5) と袋ナットの線膨張差を補償する長さの線膨張差調整部材 (7) を袋ナット内に介在させることを特徴する押し付けシール連結構造。

【請求項 2】 袋ナットは袋ナット部材 (2)、ボルト部材 (1) およびカラー部材 (4) から構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の押し付けシール連結構造。

【請求項 3】 被測定試料供給管 (3) および袋ナット構成部材がチタン合金からなり、非磁性試料管 (5) が ZrO_2 、 Si_3N_4 、または Al_2O_3 焼結体、ならびにサファイヤー、石英からなり、そして線膨張調整部材 (7) が非磁性ステンレスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の押し付けシール連結構造。

【請求項 4】 非磁性試料管 (5) と該試料管に被測定流体を供給する被測定試料供給管 (3) の押し付け連結シールを非磁性ステンレスあるいは金のガスケット

(6) を介して行うことを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の押し付けシール連結構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、被測定試料供給管 3 から連続的またはバッチ的に供給される被測定試料を、強磁場内に配置された前記被測定試料供給管に接続する非磁性試料管 5 に供給し、高温、高圧条件下、または更に所望の供給速度条件下で測定し、その後、該非磁性試料管 5 から測定後の試料を排出をする、バッチ型にまたは完全流通型の測定装置において、該非磁性試料管 5 と被測定試料供給管 3 とを押し付けてシールする連結構造において、該被測定試料供給管 3 を非磁性試料管 5 に押し付けシールする連結構造を工夫し、常温から高温・高圧、例えば 500℃で 50MPa までの温度圧力範囲においても押し付けシール力を維持できる袋ナットを用いた非磁性試料管 5 と被測定試料供給管 3 とを押し付けシールして連結する構造に関する。

【0002】 なお、例えば、完全流通型で測定する測定装置においては、非磁性試料管の測定後の試料を排出する側にも同様の押し付けシールする連結構造が配設されているが、構造が供給側と同じであるから図面および本明細書では、排出側を省略して説明した。従って、特許請求の範囲に記載の押し付けシール連結構造には、非磁

性試料管 5 の両側に前記押し付けシール連結構造を設けたものが含まれることは当然である。また、本明細書において、被測定試料（単に、試料と表現されている場合もある。）とは、反応、精製、改質などの処理、分析またはこれらを組合わせたものにおける超臨界または亜臨界状態にある全ての流体を意味する。

【0003】

【従来の技術】 超臨界または亜臨界状態にある被測定試料を、例えば NMR、ESR などの強磁場で測定する技術は、反応機構、処理機構（例えば、分解、生成など）の解明、特に新しい反応、処理現象などを解明する有効な手段であることから、室温から高温・高圧の範囲においても安定に使用できる測定装置の開発には大きな期待が持たれている。更に、前記被測定試料の実験を水の臨界点（374℃）以上の高温で行うことができることが望まれていたが、このような条件において前記実験を行うためには、試料管にセラミックを使う必要があるのに対し、被測定試料を前記試料管に圧力制御して供給する部分（被測定試料供給管）には金属材料が使われていたため、次のような問題があった。

【0004】 i、セラミック試料管と圧力制御側の金属部分の線膨張率が大きく異なるため、それらをシールして接続するための高温高圧力で使える技術がなかった。ii、そのため、完全とはいえないが、樹脂製のパッキングを用いたシール連結構造、例えば、図 3 に示されているように、強磁場（図示なし）内に配置される非磁性セラミック製の試料管 5 を、通常金属製の被測定試料供給管 3 と試料が漏れないように、袋ナット 2 に、試料管 5 および被測定試料供給管 3 の両者の端部近傍の外周面と袋ナット内面間において O-リング 8 を装着し、押しつけボルト 1 で内圧負荷時両者の連結が破れないように締付けてお互いの位置が変動しないように固定する構造になっている。しかしながら、このシール連結構造には以下の問題点があった。

【0005】 パッキング材に高温に耐える材質を用いても 370℃が限界であり、これ以上の温度での実験を行うには測定部とシール部に温度差を作り、樹脂製シールが高温に曝されるのを保護する方法が採られていた。しかしこの方法ではシール部を確実にシール材の劣化温度以下に保つための厳密な温度制御と温度勾配による熱応力を考慮した構造設計が必要とされる。さらにこの方法では試料管に温度差を作るために測定試料がこの温度差の為に対流を生じたり、組成の不均一を生じるなどの不都合な点があった。従って、従来の方法では試料の入れ替えは可能であったが（非連続型）、温度勾配がある試料管内を、試料を連続的に流しながら試料の変化を観察することは全く不可能であった。

【0006】 したがって、前記問題を解決するには、全く新しい発想の下に、試料管 5 および被測定試料供給管 3 の材質差に基づく線膨張係数差により発生する不都合

を取り除く工夫をしたシール連結構造を開発が必要であった。

【0007】特に、本発明者等は、変化する状態または反応進行の特定の時点での状態を、平均的な観察ではなく、ある瞬間の状態として外部磁界内にある試料に観察用の周波数範囲のパルスをもつ間隔で照射して観察する完全流通型測定法をすでに提案している（特願 2000-310360：平成 12 年 10 月 11 日）。前記提案の測定を一定の高温高压（500℃、50MPa）を保ったまま連続に被測定試料を試料管に供給して行うことができる装置ができれば画期的である。

【0008】そこで、本発明者らは、本発明の開発途上において、従来の袋ナット構造、例えば、本発明における、線膨張差調整部材（7）を除いた構造のシール連結構造、すなわち、図 4 に示す、被測定試料供給管（3）側の内面にねじが設けられ、非磁性試料管（5）側に押し付けシール力を付与するように係合する管の内側に突出した係合部が設けられた袋ナット部材（2）、該袋ナット部材（2）のねじに係合するねじが外表面に切れ、ねじ込みにより前記押し付けシール力を付与するボルト部材（1）、前記ボルト部材（1）の先端部と係合する袋ナット部材（2）の内面近くまで延びる被測定試料供給管（3）の太径端部、非磁性試料管（5）の太径端部、および、非磁性試料管（5）の太径端部と係合して非磁性試料管（5）と被測定試料供給管（3）との押し付けシール力を支持するカラー部材（4）で構成されている押し付けシール連結構造を使用して実験した。その中で、袋ナット（1、2 および 4）と非磁性試料管（5）とが異なった線膨張係数（非磁性試料管の線膨張係数は非常に小さい）を持つため、高温高压の測定時の押し付けシール力を十分に維持するには、常温における押し付けシール連結構造の組立ての際、シール面に過剰な圧力で押し付ける必要があり、この際不均一な圧力が加わるという問題を生ずるので、高温時の前記線膨張係数の差による不都合を取り除く工夫が必要があることを見出した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本願発明の課題は、前記従来技術などの問題を取り除いた、非磁性試料管（5）と被測定試料供給管（3）、特に非磁性セラミック製の試料管（5）と金属製の被測定試料供給管（3）との押し付けシール連結構造を持った前記完全流通型測定が可能な測定装置を提供することである。本発明者等は、前記課題を解決するために、押し付けシール連結構造を、連結構造を構成する袋ナットの構成、構成部材の材質、更に、非磁性試料管（5）および被測定試料供給管（3）の材質の組み合わせを含めて種々の試作品を作成し検討した。そして、常温から高温、高压の測定条件において、どのようにすれば押し付けシール力を安定に維持できるか、特に、前記本発明の開発途上にお

いて実験した袋ナット型連結構造においては組立て時に強い締め付け力を必要とするためにシール面に過剰な圧力や不均一な力が加わる問題、および前記過剰な圧力の付与と熱サイクルにより発生するシール面の残留歪みの問題を取り除くことができるかを鋭意検討した。

【0010】その中で、本発明における基本技術として、袋ナット構成部材の線膨張係数 α_t と非磁性セラミック試料管構成部材の線膨張係数 α_c との押し付けシール連結構造部での線膨張差を補償する線膨張係数 α_s と寸法（長さ）を持つ部材、換言すれば非磁性試料管の線膨張係数 α_c および袋ナット構成部材の線膨張係数 α_t より大きい線膨張係数 α_s をもつ材質で作った、所望の寸法の間挿部材を介して押し付けシール力付与する構造とすることにより、前記課題を解決できることを発見した。更に、非磁性セラミック試料管の材質およびガasket部材を工夫することにより、室温から高温・高压の範囲で安定に押し付けシール力を維持することができ、実用性のある回数の利用が可能な押し付けシール連結構造を実現し、前記本発明の課題を解決した。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、強磁場内に配置される線膨張係数 α_c の非磁性試料管（5）と該試料管に被測定流体を供給する線膨張係数 α_t の被測定試料供給管（3）を押し付けてシールする線膨張係数 α_t の袋ナット（1、2、4）を用いて押し付けシールする連結構造において、高温時においても前記押し付けシール力を維持し高温高压力状態の流体の圧力シールをするために袋ナット構成部材および試料供給管の線膨張係数より大きな線膨張係数 α_s を持ち、かつ、高温時における非磁性試料管（5）と袋ナットの線膨張差を補償する長さの線膨張調整部材（7）を袋ナット内に介在させることを特徴する押し付けシール連結構造である。好ましくは、袋ナットは袋ナット部材（2）、ボルト部材（1）およびカラー部材（4）から構成されていることを特徴とする前記押し付けシール連結構造である。更に好ましくは、被測定試料供給管（3）および袋ナット構成部材がチタン合金からなり、非磁性試料管（5）がZrO₂、Si₃N₄、またはAl₂O₃焼結体、ならびにサファイヤー、石英からなり、そして熱膨張調整部材（7）が非磁性ステンレスからなることを特徴とする前記押し付けシール連結構造であり、一層好ましくは、非磁性試料管（5）と該試料管に被測定流体を供給する被測定試料供給管（3）の押し付け連結シールを非磁性ステンレスあるいは金のガasket（6）を介して行うことを特徴とする前記押し付けシール連結構造である。

【0012】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。A. 本発明の特徴を、図 3 に示す従来例と図 4 に示す本発明の開発の途上で検討したシール連結構造、および本発明の一態様を示す図 1 および 2 を参照しながら説明す

る（同じ部材には、同じ番号が付与されている）。先ず、Ｏーリング技術を使ったシール連結構造の不都合は前記したとおりである。そこで、前記Ｏーリングを用いたシール連結構造の熱劣化の問題を取り除くために、本発明者らが本発明の開発途上で検討した図４に記載の押し付けシール連結構造と対比して、本発明の押し付けシール連結構造の利点を説明する。

【0013】図面に記載のそれぞれのシール連結構造は、非磁性試料管（５）の一方の端部の連結構造を被測定試料供給管（３）側で代表させて示したものである。該押し付けシール連結構造の袋ナットの構成は前記したとおり袋ナット部材（２）、ボルト部材（１）およびカラー部材（４）から構成されている。

【0014】ところが、非磁性試料管（５）を構成する材料はセラミックであり線膨張係数が比較的小さく、被測定試料供給管（３）および押し付けシール袋ナット

（１、２、および４）を構成する材料はＴｉ合金、例えばＴｉ－６Ａｌ－４Ｖ、であるから線膨張係数が相対的に大きく、高温および高圧で測定する際、両材料の線膨張差により、室温での連結構造の組立ての際の押し付けシール力を維持できなくなるので、室温組み立て時にシール力の低下を予測して高温時での圧力シールをするために過剰な圧力を加えて組み立てていた。そこで過剰圧による亀裂の発生の問題を取り除こうと、金などの延性、展性のあるガスケット（図示なし）を圧接面に介在させたが、上記問題は解決できなという不都合があった。

【0015】そこで、本発明では図１、２に示すように、被測定試料供給管３および袋ナットの線膨張と非磁

表１：種々の材料の線膨張率

ZrO₂：日立金属カタログ

SUS 316：ASM Metals Reference Book

Ti-6Al-4V：神鋼カタログデータ

Si₃N₄：住友電工カタログ

	Ti-6Al-4V (α_t)	SUS 316 (α_s)	Si ₃ N ₄ (α_c)	ZrO ₂ (α_c)
線膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	8.8(0~800℃)	15.9(100℃)	3.1(0~800℃)	9.4(20~800℃)
	9.5(20~540℃)	16.2(315℃)		
		17.5(538℃)		

【0019】

【実施例】実施例１

図１に記載の構造の試料管圧接結合構造を採用して強磁界内での完全流通型の測定装置を作り、最高の温度条件 600℃および最高圧 60MPa の測定条件における、

性試料管５の熱膨張を調整する線膨張係数と長さを持つ部材、換言すれば被測定試料供給管および袋ナット構成材料より大きい線膨張係数（ α_s ）をもつ材質の所望の長さの線膨張調整部材（７）を袋ナット内に介在させることにより前記従来のＯーリングを用いたシールや図４の押し付けシール連結構造の問題点を解決した。前記線膨張係数と介在させる調整部材の長さを調整することにより、非磁性試料管５と被測定試料供給管および袋ナットの材質の違いによる前記線膨張差の問題を改善することができた。前記線膨張係数の時、調整部材の長さをＬとすると、 $L = C(\alpha_t - \alpha_c) / (\alpha_s - \alpha_t)$ 、で表され、本実施例に於いて $C = 1.2$ として設計して本発明の目的を達成することができた。

【0016】Ｂ．本発明の基本的な特徴は、Ａ．で説明したとおりであるが、非磁性試料管５を構成するセラミック材料として、ZrO₂またはSi₃N₄、特にSi₃N₄を用いることにより、繰り返し使用特性を向上できることが分かった。

Ｃ．本発明の更なる特徴は、押し付けシール面にオーステナイト系ステンレス鋼や展性・延性が十分な大きな金をガスケットとしてシールすることであり、その結果室温から高温の任意の圧力範囲での高温高圧シールの反復使用特性を一層向上させることができた。

【0017】ここで、本発明において試料管圧接結合構造を形成するのに使用される材料の熱膨張率を表１に例示する。

【0018】

【表１】

また、500℃で50MPaまで室温から繰り返し５サイクルした場合の該圧接結合構造の安定性、リーク特性などをチェックした。結果を表２に示す。

【0020】

【表２】

サイクル試験

*実験で使ったガスケット材料は SUS316。

サイクル	最高温度℃	最高圧MPa	状態
1	520	54	○リークなし
2	520	50	○
3	520	50	○
4	520	50	○
5	520	50	○
6	520	50	○

【0021】図2はガスケットを用いない押し付けシール連結構造であり、シールは被測定試料供給管3の凹部曲面と非磁性試料管5凸部曲面との線接触部分の押し付け部により達成される。

【0022】

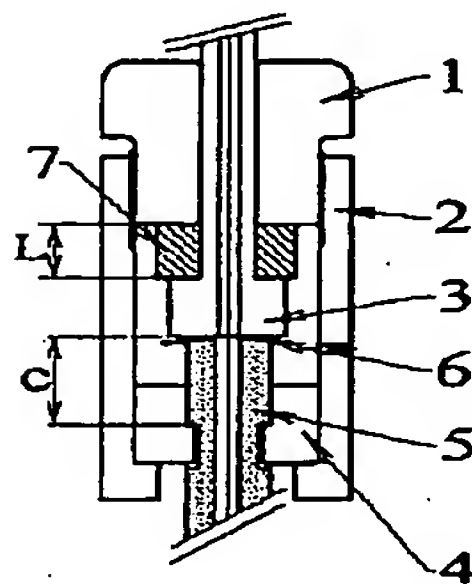
【発明の効果】以上述べたように、本発明の非磁性試料管(5)と被測定試料供給管(3)とを押し付けてシールする連結構造、すなわち、袋ナットに線膨張調整部材7を介在させた押し付けシール連結構造とすることにより、また、非磁性試料管(5)を構成するセラミック材料、および被測定試料供給管(3)および袋ナットを構成する合金材料の組み合わせにより、更にまた、ガスケット材料として非磁性ステンレスあるいは金を用いることにより、強磁界内での測定に使用される完全流通型測定装置の実用性を向上させることができた、という優れた効果がもたらされる。更に、このような押し付けシール連結構造は、室温から高い温度までの範囲で利用される、異なった線膨張係数からなる部材の連結、例えば高温の内部を観察するのぞき窓と被観察装置との連結などにも応用可能である、という効果ももたらされる。

【図面の簡単な説明】
 【図1】 本発明の押し付けシール連結構造の一態様
 【図2】 本発明の押し付けシール連結構造の別の態様(ガスケット無し)
 【図3】 Oリングを用いたシール連結構造
 【図4】 開発途上で検討した押し付けシール連結構造

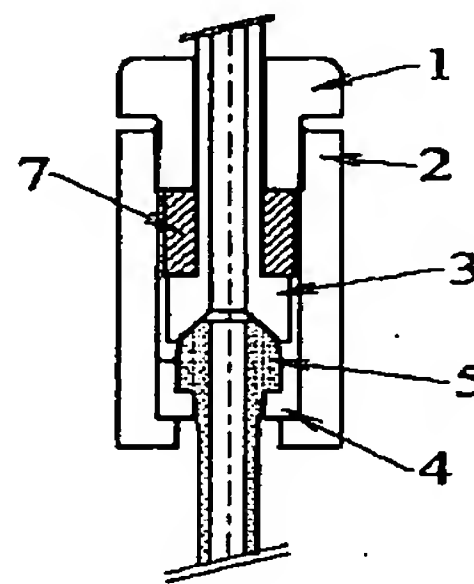
【符号の説明】

- 1 ボルト部材 2 袋ナット部材 3 被測定試料供給管
 4 カラー部材 5 非磁性試料管 6 ガスケット
 7 線膨張調整部材 8 Oリング

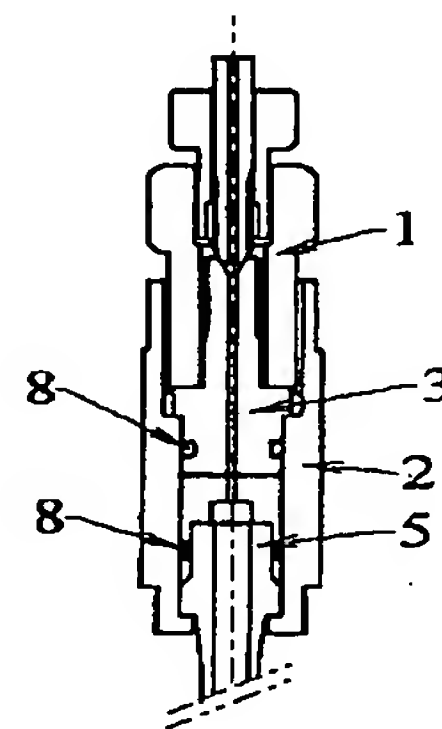
【図1】



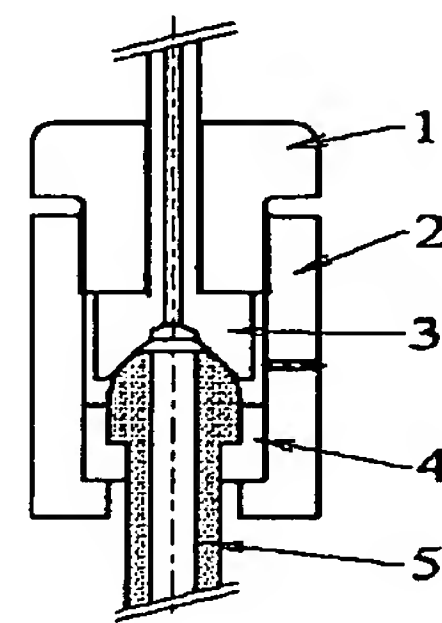
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 江口 剛史
 東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号日本電子株式会社内

(72)発明者 池田 武義
 東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号日本電子株式会社内